

11

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-60965

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/00  
35/46  
35/48  
35/54  
35/56  
35/58

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月8日

1 0 2  
1 0 3

7412-4G  
7412-4G  
7412-4G  
7158-4G  
7158-4G  
7158-4G  
7158-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 潤滑性焼結体

⑮ 特 願 昭58-167091

⑯ 出 願 昭58(1983)9月9日

⑰ 発 明 者	福 原	幹 夫	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内
⑰ 発 明 者	松 本	政 秋	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内
⑰ 発 明 者	満 田	哲 也	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内
⑰ 出 願 人	東芝タンガロイ株式会		川崎市幸区塚越1丁目7番地	
	社			

#### 明 細 書

1. 発明の名称 潤滑性焼結体

2. 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta の炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも2種の固溶体による硬質相20～95体積%と残り黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、卵化カルシウム、卵化バリウム、卵化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Mo の硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の分散相と不可避的不純物とからなることを特徴とする潤滑性焼結体。

(2) 上記硬質相が炭化チタン5～95体積%と残りがTiの窒化物、酸化物並びにZr, Hf, Th, V, Nb, Taの炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも1種からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の潤滑性焼結体。

(3) 上記分散相が黒鉛および/または六方晶窒化硼素を含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項及び第2項記載の潤滑性焼結体。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、自己潤滑性を有し、高硬度、高靱性、耐食性、耐酸化性、耐摩耗性及び熱伝導性に優れた低摩擦係数の潤滑性焼結体に関する。

従来、自己潤滑性を有する潤滑性材料としてはCu, Co, Ni, Fe, Sn, Ag, Mn等の金属にMoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, 黒鉛等の自己潤滑性の高い物質を添加してなる金属基材料があり、この金属基材料は、電気伝導性、熱伝導性に優れている反面低硬度で耐摩耗性が劣り、高温における軟化が著しく耐食性が劣るために使用領域が狭い範囲に限られるという問題がある。金属基材料を改良するものとしてMoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, 黒鉛等の自己潤滑性の高い物質とCu, Co, Ni, Fe, Sn, Ag, Mn等の金属に周期律表第4a, 5a, 6a族遷移金属あるいはこれらの炭化物、窒化物を添加してなるサーメット基材料は、金属基材料に比較して耐摩耗性が向上したが、まだまだ硬度及び靱性が低く、しかも金属を含有しているために耐食性が劣り、高温での軟化と塑性変形が生じることからやはり使用領域が狭いと

いう問題がある。

本発明の潤滑性焼結体は、上記のような従来の問題点を解決したもので自己潤滑性を有する材料としては特に高硬度、高靱性で、実質的に金属を含有していないために耐食性、耐酸化性に優れ、しかも熱伝導性も優れた低摩擦係数を有する焼結体を提供するものである。即ち本発明の潤滑性焼結体は、Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta の炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも2種の固溶体による硬質相20～95体積%と残り黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Mo の硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の分散相と不可避的不純物とからなる焼結体である。

本発明の潤滑性焼結体は、Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta の炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも2種もしくはそれらの相互固溶体を組合わせた出発原料を焼結過程で反応焼結により固溶体

にすることによつて焼結し難い黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Mo の硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の自己潤滑性物質を分散相として焼結できることを見出したもので、特にTi, Zr, Hf, Th, Ta, Nb, Vの炭化物、窒化物、酸化物の内、金相学的に全率固溶もしくは溶解度ギャップが存在する2種以上を組合わせることによつてスピノーダル分解又はバイノーダル分解を発生させると一層容易に緻密な焼結体になることを見出したものである。

本発明の焼結体は、Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta の炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも2種からなる固溶体の硬質相が焼結体の緻密化と高硬度、高靱性に寄与し、この硬質相の結晶粒界に黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Mo の硫化物、セレン化物、テルル化物、

酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の自己潤滑性の有る分散相を分散させてなる焼結体であつて、この焼結体の主として強度を高める役割をしている硬質相と主として摩擦係数を低下させる役割をしている分散相とからなる焼結体は、実質的に金属を含有していないために耐食性、耐酸化性に優れると共に高温において塑性変形も生じ難い焼結体になる。このように硬質相と硬質相の結晶粒界に分散した自己潤滑性の有る分散相とからなる本発明の焼結体は、実際に摺動材又は潤滑材として実用すると焼結体中の分散相が相手材の面に潤滑性の移着被膜を作り出して摩擦係数を低下すると硬質相の有る高硬度とによつて耐摩耗性が著しく優れたものになり、仮りに負荷が加わる用途であつても硬質相の高硬度、高靱性によつて負荷を支えることができ、又実質的に金属を含有していないので耐食性、耐酸化性が優れているために使用温度及び雰囲気に対しても広範囲に耐える焼結体である。このように広範囲の用途に適した本発明の焼結体は、工業化

するための価格と焼結体の硬度、靱性及び軽量化等の特性から硬質相が炭化チタン5～95体積%と残りTiの窒化物、酸化物並びにZr, Hf, Th, V, Nb, Taの炭化物、窒化物、酸化物の中の少なくとも1種からなることが望ましく、硬質相の結晶粒界に分散する分散相が熱伝導性、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐食性に優れ、しかも大気中で約500℃程度でも潤滑性を失わずに低摩擦係数を保持する黒鉛および／または六方晶窒化硼素を含有していることが望ましい。この本発明の焼結体は、焼結体の諸特性全体から判断すると分散相としては黒鉛および／または六方晶窒化硼素を含有していることが望ましいが真空中で本発明の焼結体を使用するときは硬質相と分散相の相互結合強度を高めて高靱性化となり、しかも摩擦係数を低下させる効果の高いTi, Zr, Ta, W, Moの硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体化合物の中の少なくとも1種を含有した分散相が好ましく、又焼結体の熱安定性、特に大気中での熱安定性が必要なときには窒化硅素

を含有した分散相がよく次いで酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウムを含有している分散相が好ましい。

本発明の潤滑性焼結体は、出発原料としてTi, Zr, Hf, Th, V, Nb, Taの炭化物、窒化物、酸化物の中の単一化合物を2種以上組合わせたり、又はこれらの相互固溶体、更には相互固溶体と単一化合物を組合わせてもよく、これに黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Moの硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の1種以上とからなる混合粉末を粉末冶金における通常の方法により所定の形状に成形し、これを真空又はN<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, CO等の非酸化性雰囲気中で無加圧焼結又は加圧焼結(加圧焼結の場合は大気中でも可)によつて1500℃~1800℃に昇温して焼結することができるし、又、このようにして焼結した後熱間静水圧加圧(HIP)によつて処理することにより焼結体の強度を高めることもできる。このような

本発明の焼結体の製造方法の内、特に焼結を促進させて緻密な焼結体にするためには出発原料としてTi, Zr, Hf, Th, V, Nb, Taの炭化物、窒化物、酸化物の内、金相学的に全率固溶もしくは溶解度ギャップが存在する2種以上を単一化合物の組合わせ又は単一化合物を含む組合わせにして焼結過程でスピノーダル分解又はバイノーダル分解を発生させながら固溶体化反応を行い、このスピノーダル分解又はバイノーダル分解により固溶体化反応が生じるときに黒鉛、六方晶窒化硼素、酸化鉛、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化リチウム、窒化硅素、Ti, Zr, Ta, W, Moの硫化物、セレン化物、テルル化物、酸化モリブデン及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の自己潤滑性物質との相互反応を少し進行させながら焼結後にはスピノーダル分解又はバイノーダル分解による固溶体化反応によつて生じた硬質相とこの硬質相の結晶粒界に分散した自己潤滑性物質による分散相との焼結体にするのが好ましい。この出発原料として使用するTi, Zr, Hf, Th, V, Nb,

Taの炭化物、窒化物、酸化物及びそれらの相互固溶体は、金属元素と非金属元素のモル比が同一である定比化合物であつても侵入型元素である炭素、窒素、酸素の非金属元素が欠乏又は過剰に固溶した不定比化合物であつても本発明の潤滑性焼結体が得られる。

本発明の潤滑性焼結体の製造工程の内、出発原料の混合粉碎は、ステンレス製容器、超硬合金を内張りした容器又はウレタンゴムを内張りした容器を使用してステンレス製ボール、超硬合金製ボール又は表面被覆したボールと共に混合粉碎する。粉碎効果を高めて出発原料を微細化するには、ステンレス製容器又は超硬合金を内張りした容器を使用して超硬合金製ボールと共に混合粉碎するのがよく、又アセトン、ヘキサン、ベンゼン、アルコール等の有機溶媒を加えて湿式混合粉碎するのがよい。耐食性及び高温での耐摩耗性を利用する用途向け等で主として金属からなる不純物を考慮する必要があるときはウレタンゴムで内張りした容器を使用して表面被覆したボールと共に混合す

るのがよい。不純物は、混合粉碎工程から混入する比率が高く、混合粉碎工程で使用する超硬合金の内、超硬合金の主成分である周期律表の4a, 5a, 6a族金属化合物が不純物として混入するのは割合問題がないのに対して超硬合金の結合相である鉄族金属の混入は2体積%以下出来れば1体積%以下にするのが望ましい。

本発明の潤滑性焼結体の製造工程の内、混合粉末の成形は、混合粉碎した粉末を黒鉛モールドに充填して非酸化性雰囲気中でホットプレスする方法、又は混合粉碎した粉末にパラフィン、カンフア等の成形助剤を添加して必要ならば顆粒状にした後金型モールドに充填して加圧成形したり、もしくはラテックスゴム等で混合粉末を包囲した後静水圧加圧で外圧を加えて成形する。このようにして成形した粉末圧粉体を直接焼結したり、又は粉末圧粉体を焼結温度よりも低い温度で予備焼結した後切断、研削、切削等の加工を施してから焼結することができる。

ここで本発明の潤滑性焼結体の数値限定した理

由について述べる。

硬質相が20体積%未満になると相対的に分散相が多くなり過ぎて緻密な焼結体になり難く、たとえ強度の高い材料に埋めて一面のみ潤滑性作用を利用したとしても硬質相としての効果が発揮されなく、逆に硬質相が95体積%を超えて多くなると相対的に分散相が少なくなつて潤滑性効果が弱く摩擦係数も高くなるために硬質相は20～95体積%残り分散相と定めた。硬質相の高硬度、高切削性の効果と分散相の潤滑性から生じる低摩擦係数の効果を両立させて耐摩耗性を特に高める最適組成は、硬質相が50～80体積%残り分散相であることが好ましい。

以下に実施例に従つて本発明の潤滑性焼結体を具体的に説明する。

#### 実施例1

平均粒径0.2～3 $\mu$ mの各種化合物粉末を所定の割合に配合し、この配合粉末に3～5%のバラフィン成形助剤として添加しアセトン溶媒中、WC基超硬合金製ボールを用いて混合粉碎した。

得られた混合粉末から溶媒を蒸発乾燥後、この混合粉末を1t/cm<sup>2</sup>～5t/cm<sup>2</sup>の加圧で成形したり、又は100～300 $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ の加圧でホットプレス(H.P)して、 $10^{-3}$ ～ $10^{-2}$ mmHgの真空中もしくはAr雰囲気中で1500～1800℃の温度、30～60分保持により焼結した。第1表に本発明の潤滑性焼結体の配合組成と比較用として本発明の潤滑性焼結体から外れた配合組成及びそれぞれの焼結条件を示し、第2表に第1表で示した各試料の焼結後の諸特性値を示した。

以下余白

第 1 表

試料 番号	配 合 組 成 ※(体積%)	焼 結 条 件	
		温度と時間	雰囲気
本 発 明 の 焼 結 体	1 30.2%Ti(Ca <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> )-17.1%VC-12.7%NbC-20%BN-20%Gr	1700℃-60分	Ar中無加圧
	2 19.5%VC-23.9%NbC-28.3%BN-28.3%Gr	1550℃	Ar中H.P
	3 35.1%TiC-13.3%ZrC-11.2%HfC-25.3%VC-15.1%Gr	1600℃	真空中無加圧
	4 13.1%TiO-10.3%ZrN-5.2%HfN-7.8%VC-8.4%TaC-44.8%BN-10.4%MoO <sub>3</sub>	1650℃	Ar中H.P
	5 21.1%TiC-4.9%TiN-2.1%TiO-7.7%VN-9.4%NbC-4.7%BN-5.8%WS <sub>2</sub>	1600℃	N <sub>2</sub> 中H.P
	6 30.2%TiN-18.2%VC-14.3%NbN-10%TaC-17.3%BN-11%PbO	1650℃-90分	Ar中無加圧
	7 80%TiC-10%VC-5%NbC-3%MoS <sub>2</sub> -2%Gr	1600℃-60分	,
	8 30%TiC-10%TiN-10%VC-10%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -20%BN-20%Gr	1750℃	,
	9 50%TiC-10%TiN-5%NbC-5%CaF <sub>2</sub> -15%BN-15%Gr	1700℃	,
	10 50%TiCa <sub>8</sub> -10%TiN-10%TiSe-15%BN-15%Gr	1600℃	N <sub>2</sub> 中無加圧
	11 50%ZrC-10%VC-5%NbC-25%MoTe-10%MoS <sub>2</sub>	1550℃-30分	大気中H.P
	12 60%TiCa <sub>8</sub> -5%VC-30%TaS <sub>2</sub> -5%WS <sub>2</sub>	1650℃-60分	Ar中無加圧
	13 60%TiC-5%NbC-10%ZrSe-5%BN-20%Gr	1700℃	真空中無加圧
比 較 用	14 80%TiC-10%VC-7%TaC-3%Gr	1600℃	,
	15 80%TiC-10%ZrC-7%NbC-3%BN	1650℃	,
	16 10%TiC-5%TiN-40%BN-40%Gr-5%WS <sub>2</sub>	1500℃-30分	大気中H.P

※ 配合組成の中で黒鉛は、Grと略記して示した。

第 2 表

試料 番 号		密 度 ( $\text{g/cm}^3$ )	硬 度 Hv(200 $\phi$ )	抗折力 ( $\text{kg/mm}^2$ )	熱伝導度 $\text{kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$	熱膨張係数 ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	耐食性 良好な領域	耐酸化性温度 ( $^\circ\text{C}$ )
本 発 明 の 焼 結 体	1	4.09	1120	54.3	18.5	5.5	<PH7.5	1150
	2	4.28	980	49.5	21.7	3.8	'	1020
	3	5.72	1230	64.5	18.9	4.8	'	1160
	4	6.21	780	47.0	11.8	3.2	<PH8	1060
	5	3.98	770	49.0	13.2	3.3	<PH7.5	1150
	6	5.49	820	48.5	20.1	3.8	<PH8	1160
	7	5.12	1150	78.7	23.2	4.9	'	800
	8	3.65	1090	44.8	28.4	4.1	<PH7.5	1220
	9	4.25	1030	45.1	27.8	4.0	<PH7.0	800
	10	4.39	1070	51.3	26.9	4.3	'	850
	11	6.07	1120	48.1	25.4	6.0	'	800
	12	6.13	1070	43.8	21.2	6.8	'	820
	13	4.75	1180	52.4	27.4	4.8	'	950
比 較 用	14	5.22	1450	79.8	48.0	5.9	<PH7.5	1030
	15	5.70	1410	67.3	37.8	5.7	'	1070
	16	2.90	310	18.8	29.8	4.9	<PH7.0	680

## 実施例 2

実施例 1 の内、本発明の潤滑性焼結体である試料番号 1, 2, 4, 9, 10 の試料について、摩擦摩耗同時試験機による室温から 1000 $^\circ\text{C}$ 迄の大気中における摺動試験を行った。試験方法は、外径 26 mm  $\phi$  内径 20 mm  $\phi$  高さ 15 mm の円筒と 34 mm  $\phi$   $\times$  10 mm の円板を各試料番号のもので作り、同一試料番号の円筒と円板を面接触させて荷重 200 kg、すべり速度 200 cm/sec の条件で摩擦摩耗を行い、1 時間後における摩擦係数を測定し、その結果を第 3 表に示した。

第 3 表

試料番号	各温度における摩擦係数			
	室 温	300 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$
1	0.20	0.16	0.13	0.11
2	0.24	0.17	0.10	0.08
4	0.16	0.16	0.15	0.13
9	0.18	0.12	0.09	0.15
10	0.13	0.13	0.12	0.10

## 実施例 3

実施例 1 の内、本発明の潤滑性焼結体である試料番号 1, 3, 5, 8 及び比較用の試料番号 15, 16 によつて実施例 2 に示した円筒をそれぞれ作製し、実施例 2 に示した円板をエンジンのシャフト材種である窒化鋼 (HRC55) で作製して、この各試料の円筒と窒化鋼の円板を用いて荷重 30 kg その他の条件は、実施例 2 と同一にして試験を行い、各試料の摩擦係数及び摩耗率を測定した。その結果を第 4 表に示した。

試験の結果、比較品試料番号 15 は摩擦係数及び摩耗率共に本発明の潤滑性焼結体よりも高く、比較品試料番号 16 は強度が低いために荷重を加えるとクラックが入り、特に 600 $^\circ\text{C}$ 、1000 $^\circ\text{C}$ のときは摩擦係数及び摩耗率の測定が不可能になった。

以下余白

第 4 表

試 料 番 号	各温度における摩擦係数及び摩擦率 (cm/kg・cm)							
	室 温		300℃		600℃		1000℃	
	摩擦係数	摩 耗 率	摩擦係数	摩 耗 率	摩擦係数	摩 耗 率	摩擦係数	摩 耗 率
1	0.19	$6.6 \times 10^{-9}$	0.16	$7.3 \times 10^{-9}$	0.14	$9.4 \times 10^{-9}$	0.11	$3.2 \times 10^{-8}$
3	・	$6.7 \times 10^{-9}$	0.15	$7.7 \times 10^{-9}$	0.10	$1.4 \times 10^{-8}$	0.07	$2.9 \times 10^{-8}$
5	0.21	$7.0 \times 10^{-9}$	0.16	$7.8 \times 10^{-9}$	0.08	$9.8 \times 10^{-9}$	0.05	$1.2 \times 10^{-8}$
8	0.19	$6.9 \times 10^{-9}$	0.17	$9.7 \times 10^{-9}$	0.14	$1.5 \times 10^{-8}$	0.11	$4.3 \times 10^{-8}$
比較品 15	0.72	$2.3 \times 10^{-7}$	0.64	$8.5 \times 10^{-7}$	0.59	$1.6 \times 10^{-6}$	0.52	$7.6 \times 10^{-6}$
比較品 16	0.15	$9.3 \times 10^{-9}$	0.14	$7.6 \times 10^{-8}$	—	—	—	—

## 実施例 4

実施例 1 の内、本発明の潤滑性焼結体である試料番号 1, 3, 6, 13 の各試料によつて実施例 2 に示した円筒をそれぞれ作製し、実施例 2 に示した円板を SUS304 で作製して、この各試料の同筒と SUS304 の円板を用いて荷重 10 kg、エステル系合成油を潤滑油としてその他の条件は実施例 2 と同一にして試験を行い、各試料の摩擦係数を測定した。その結果を第 5 表に示した。

第 5 表

試料番号	各温度における摩擦係数			
	室 温	100℃	200℃	300℃
1	0.07	0.09	0.11	0.15
3	0.12	0.12	0.12	0.09
6	0.10	0.13	0.13	0.14
13	0.15	0.10	0.07	0.06

以下余白

以上の実施例の結果から本発明の潤滑性焼結体は、従来の潤滑性材料に比較して高硬度で抗折力から判断した韌性も 4～8 倍高く、熱伝導性、耐食性、耐酸化性に優れ、又、硬質相が金属的性質を有しているため電気伝導性も優れ、~~又、硬質相が金属的性質を有しているため電気伝導性も優れ、~~しかも大気中高温下における摩擦係数及び摩擦率の低いこと並びに潤滑油が存在して 300℃ と温度が高い場合にも充分に低い摩擦係数を保持することが確認できた。このことから本発明の潤滑性焼結体は、ターボチャージャー用のジャーナル軸受、スラスト軸受等のオイルレス軸受用部材及びシーリングから潤滑油、有機溶媒、薬品等の腐食性液体と接触しつつ高温で作動するポンプ等の摩擦用部分にと広範囲の用途に使用可能な産業上優れた潤滑性材料である。

特許出願人 東芝タンガロイ株式会社

JP-A -60-60965

1. Title of the Invention

Lubricating sintered body

2. Scope of the Claim for Patent

- (1) A lubricating sintered body comprising from 20 to 95% by volume of a hard phase comprising solid-solubilized material of at least two members from carbide, nitride and oxide of Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb and Ta and the balance of a dispersed phase comprising at least one member from graphite, hexagonal boron nitride, lead oxide, calcium fluoride, barium fluoride, lithium fluoride, silicon nitride, sulfides, selenides, and telluride of Ti, Zr, Ta, W and Mo, molybdenum oxide, and inter-solid solubilized product thereof, and inevitable impurities
- (2) A lubricating sintered body according to claim 1, wherein the hard phase comprises from 5 to 95% by volume of titanium carbide and the balance of at least one member from nitrides and oxides of Ti, and carbides, nitrides and oxides of Zr, Hf, Th, V, Nb, and Ta.
- (3) A lubricating sintered body according to claim 1 or 2, wherein the dispersed phase contains graphite and/or hexagonal boron nitride.